

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/102249 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/021, C08F 220/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000458

(22) Date de dépôt international :
25 février 2005 (25.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0403004 23 mars 2004 (23.03.2004) FR
0403002 23 mars 2004 (23.03.2004) FR
60/560,016 7 avril 2004 (07.04.2004) US
60/560,704 9 avril 2004 (09.04.2004) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LUUKAS,**
Timo [FI/FR]; 65, avenue Georges Clémenceau, F-91300
Massy (FR).

(74) Mandataire : **L'OREAL**; DODIN, Catherine-D.I.P.I.,
25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A MONOMER COMPOUND EXHIBITING AN OPTICAL PROPERTY, METHOD MAKING USE OF SAID COMPOSITION, A MONOMER COMPOUND, A POLYMER CONTAINING SAID MONOMER COMPOUND AND THE USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN COMPOSE MONOMERIQUE A EFFET OPTIQUE, PROCEDE EMPLOYANT LADITE COMPOSITION, COMPOSE MONOMERIQUE, POLYMERE LE COMPRENANT ET UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic or pharmaceutical composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one type of polymer containing at least one type of novel monomer compound exhibiting optical properties. Said invention also relates to a cosmetic method for making up or treating keratinous materials, in particular a body or face skin, lips, nails, eyebrows, eyelashes and/or hairs, including the application of said cosmetic composition to said materials. Novel monomer compounds exhibiting optical properties, polymers containing said compounds and the use thereof in a composition in order to transfer the optical properties thereto, in particular fluorescent properties are also disclosed.

(57) Abrégé : La présente demande concerne une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique nouveau, ayant des propriétés d'effet optique. Un autre objet de l'invention est un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une telle composition cosmétique. La présente demande concerne également de nouveaux composés monomériques possédant des propriétés optiques, les polymères les comprenant et leurs utilisations dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.



WO 2005/102249 A1

Composition comprenant un composé monomérique à effet optique, procédé employant ladite composition, composé monomérique, polymère le comprenant et utilisation

- 5 La présente invention a trait à de nouvelles compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment à application topique, et notamment de nouvelles compositions de maquillage, comprenant des polymères organiques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, particulières.
- 10 La présente invention a également trait à de nouveaux composés monomériques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, ainsi qu'aux polymères susceptibles d'être préparés à partir de ces composés.

15 Les compositions cosmétiques, et notamment les compositions de maquillage telles que les poudres libres ou compactes, les fonds de teint, les fards à joues ou à paupières, les rouges à lèvres ou les vernis à ongles, sont généralement constituées d'un véhicule approprié et d'un ou plusieurs agents de coloration destinés à conférer une certaine couleur auxdites compositions avant et/ou après leur application sur la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses et/ou les phanères telles que les ongles, les cils ou les cheveux.

20 Pour créer des couleurs, on utilise aujourd'hui une gamme d'agents de coloration assez limitée comprenant notamment des laques, des pigments minéraux, des pigments organiques et des pigments nacrés. Les pigments et laques utilisés dans le domaine du maquillage sont d'origine et de nature chimique très diverses. Leurs propriétés physico-chimiques, notamment granulométrie, surface spécifique, densité, etc., sont donc très différentes. Ces différences se traduisent par des variations de comportement : leur facilité

25 de mise en œuvre, de dispersion dans le milieu; leur stabilité à la lumière, à la température; leurs propriétés mécaniques. Les pigments minéraux, en particulier les oxydes minéraux sont au contraire très stables à la lumière et au pH mais donnent des couleurs plutôt ternes et pâles. Il est donc nécessaire d'en introduire une grande quantité dans les formulations cosmétiques pour obtenir un trait suffisamment saturé. Ce fort pourcentage de particules minérales peut néanmoins affecter la brillance de la composition. Les pigments nacrés quant à eux permettent d'obtenir des couleurs variées mais peu intenses, qui conduisent à des effets irisés mais le plus souvent assez faibles. Dans le domaine de la coloration capillaire temporaire ou fugace, qui donne lieu à une modification légère de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampoing à l'autre et qui sert à embellir

30 ou corriger une nuance déjà obtenue, on a déjà proposé une coloration avec des pigments usuels pour apporter un reflet temporaire aux cheveux, mais les nuances obtenues par cette coloration restent assez ternes, trop uniformes et peu ludiques.

35 Dans le domaine du maquillage, seules les laques organiques permettaient jusqu'à présent d'obtenir des couleurs vives et intenses. Cependant, la plupart des laques organiques présentent une très mauvaise tenue à la lumière, qui se traduit par une atténuation très nette de leur couleur dans le temps. Elles peuvent également être instables à la température et/ou au pH. De plus, certaines laques génèrent un dégorgement trop important, c'est-à-dire qu'elles présentent l'inconvénient

40

de tacher le support sur lequel elles sont appliquées. Ainsi, ceci peut avoir pour conséquence de tâcher les lentilles oculaires dans le cas des eye-liners ou des mascaras, ou de laisser une coloration sur la peau ou les ongles après démaquillage dans le cas des rouges à lèvres ou des vernis à ongles. Enfin, l'instabilité des
5 laques est encore aggravée lorsqu'elles sont associées à des pigments photoréactifs comme le dioxyde de titane. Or ces pigments sont très largement utilisés dans le maquillage, notamment pour la protection contre le rayonnement UV. Par conséquent, l'utilisation des laques organiques en cosmétique est assez limitée, ce qui a pour conséquence une limitation des teintes réalisables.

10 Ainsi il subsiste le besoin de disposer de polymères organiques à propriétés optiques, susceptibles d'être utilisés en cosmétique, permettant d'obtenir des effets optiques adéquats des compositions les comprenant et/ou du maquillage obtenu à l'aide de ces compositions, lesdits polymères ayant par ailleurs une bonne stabilité
15 thermique et photochimique, tout en présentant un faible dégorgeement.

Après de nombreuses recherches, la demanderesse a mis en évidence que l'utilisation d'une famille bien précise de polymères, comprenant en fait au moins un monomère bien particulier, permettait d'obtenir de manière inattendue, un tel résultat.

20 Ainsi l'invention a pour objet une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini ci-après.

25 Un autre objet de l'invention est un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une telle composition cosmétique.

30 Les polymères selon l'invention peuvent se présenter sous forme solide ou liquide, et confèrent des effets optiques remarquables aux compositions qui les comprennent ainsi qu'au maquillage déposé; en particulier, ils peuvent apporter des effets éclaircissants ou de couleur.

Ces effets optiques peuvent être avantageusement modulés en fonction de la nature chimique et/ou de la position des différents substituants présents sur le monomère à effet optique employé pour former le polymère. D'une manière générale,
35 lorsque le groupement X est un oxygène, le monomère résultant sera plutôt de couleur jaune/orange; lorsque le groupement X comprend un atome d'azote, le monomère résultant sera plutôt dans le domaine du rouge.

40 Parmi les autres avantages que peuvent procurer les polymères selon l'invention, on peut noter leur bonne stabilité à la température, au pH et à la lumière.

On a également constaté que les polymères selon l'invention présentaient une bonne solubilité dans les corps gras, solubilité qui pouvait varier et être ajustée, selon la nature des monomères. Cette bonne liposolubilité peut également faciliter leur mise en œuvre ultérieure, notamment dans les compositions cosmétiques qui comprennent généralement une phase grasse.

De plus, les bonnes propriétés cosmétiques des compositions selon l'invention sont maintenues, lorsqu'elles comprennent les polymères selon l'invention.

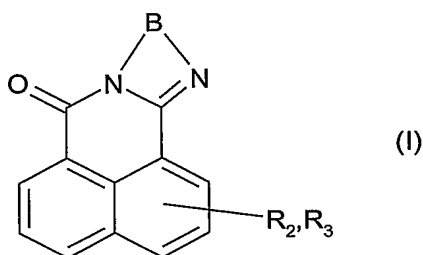
De plus, bien que de structure chimique proche, les polymères selon l'invention peuvent présenter, selon la nature des substituants, une grande variété d'effets optiques, pouvant aller du jaune au rouge/violet. Ceci permet de disposer d'une gamme de composés, appartenant à la même famille chimique, et donc se formulant de manière similaire, qui proposent des diversités de couleurs ou de propriétés optiques remarquables; ceci facilite notamment le travail des formulateurs en leur permettant de garder une architecture commune à l'ensemble de leurs compositions, quel que soit les polymères à propriété optique employés.

Par ailleurs, on a constaté que les monomères selon l'invention et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés de fluorescence. On rappelle que les composés fluorescents absorbent dans l'ultraviolet et dans le visible, et réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm.

En outre, les polymères selon l'invention présentent l'avantage de se démaquiller aisément.

La composition selon l'invention comprend donc, dans un milieu physiologiquement acceptable, notamment un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, au moins un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation notamment radicalaire d'au moins un monomère de formule (I).

Ledit monomère de formule (I) répond donc à la formule suivante :



dans laquelle :

- R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

5

- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

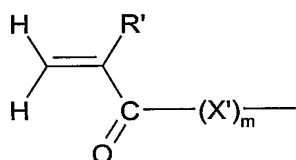
10

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

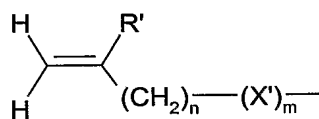
15

- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :

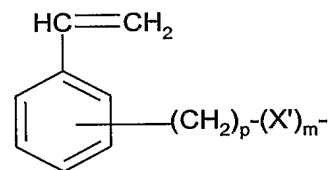
20



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

25

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

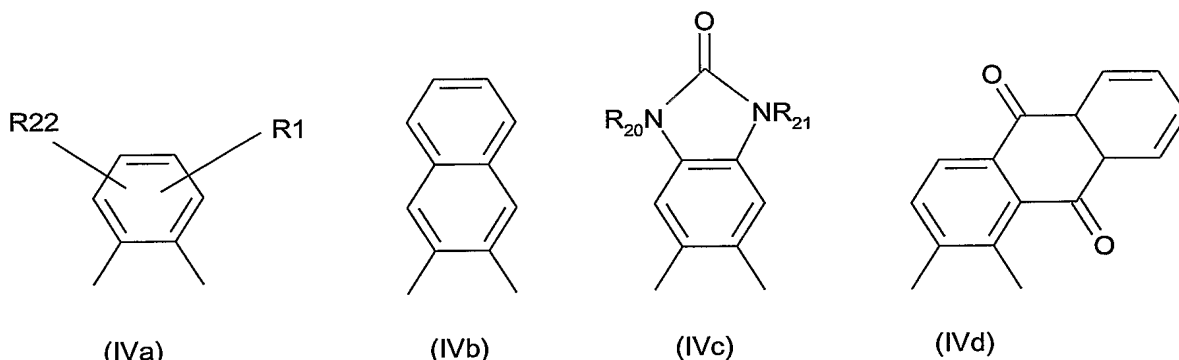
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;

30

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :

35



dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.
- R22 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle.

On notera que certains des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m=1, X est NH et B est de formule (IVc), peuvent être connus.

20

Dans la présente invention, on entend par 'radical cyclique' un radical monocyclique ou polycyclique, qui se présente donc lui-même sous forme d'un ou plusieurs cycles, saturés et/ou insaturés, éventuellement substitués (par exemple cyclohexyle, cyclodécyle, benzyle ou fluorényle), mais également un radical qui comprend un ou plusieurs desdits cycles (par exemple p-tertbutylcyclohexyle ou 4-hydroxybenzyle).

25

Dans la présente invention, on entend par 'radical saturé et/ou insaturé', les radicaux totalement saturés, les radicaux totalement insaturés, y compris aromatiques, ainsi que les radicaux comportant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons, le reste des liaisons étant des liaisons simples.

30

De préférence, R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).

35

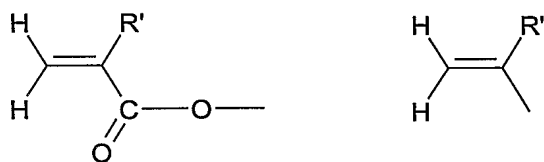
Dans ledit groupement de formule (II), X est de préférence choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; Notamment R peut être un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle. Préférentiellement, X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.

Toutefois, lorsque X est égal à NR, alors B est de préférence différent de la formule (IVa).

Le radical divalent G est de préférence un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si. Préférentiellement G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone. Ainsi G peut être choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, dodécylène, cyclododécylène.

Dans la formule (IIIb), si n = 0 alors de préférence, m = 0.

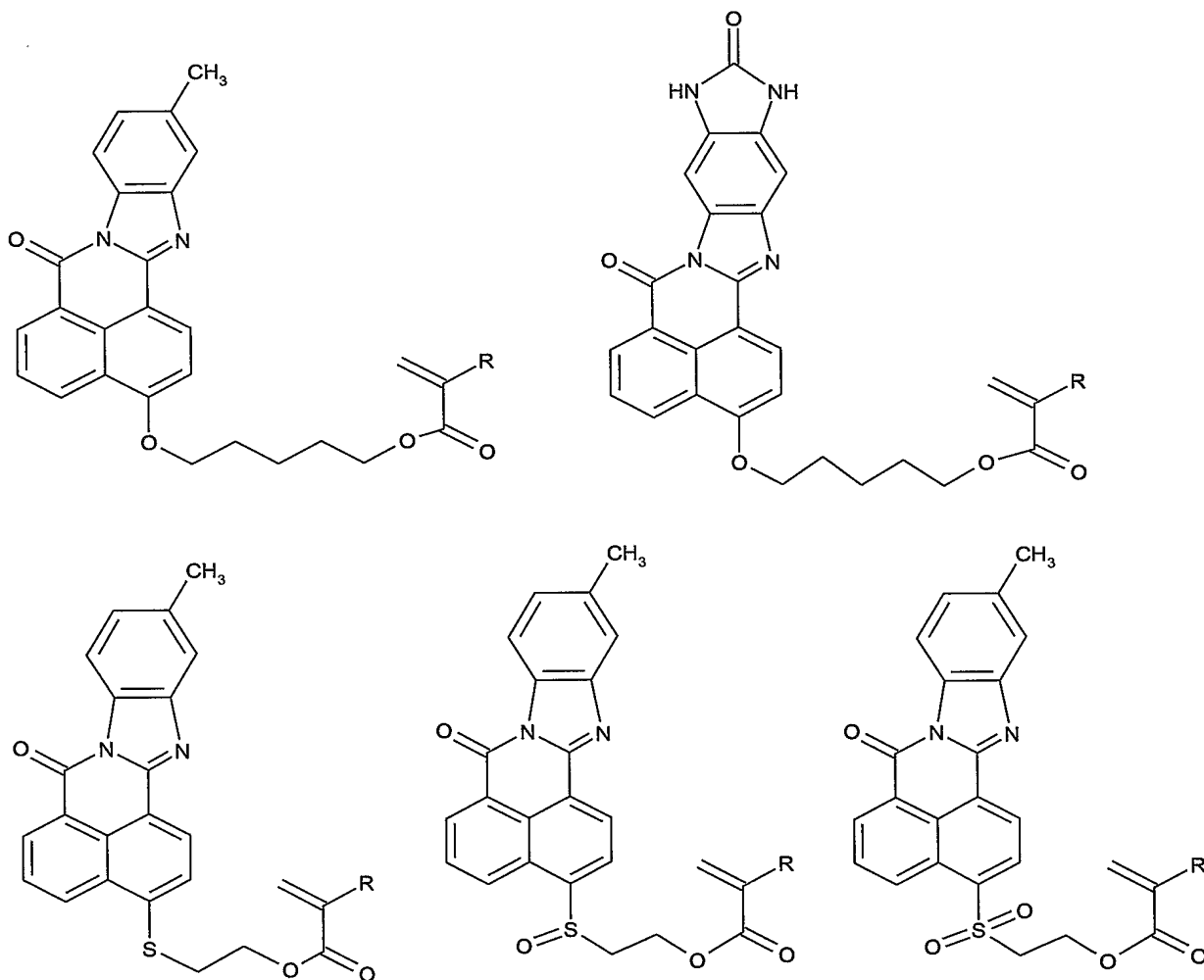
Le groupement polymérisable P est de préférence choisi parmi l'une des formules suivantes :

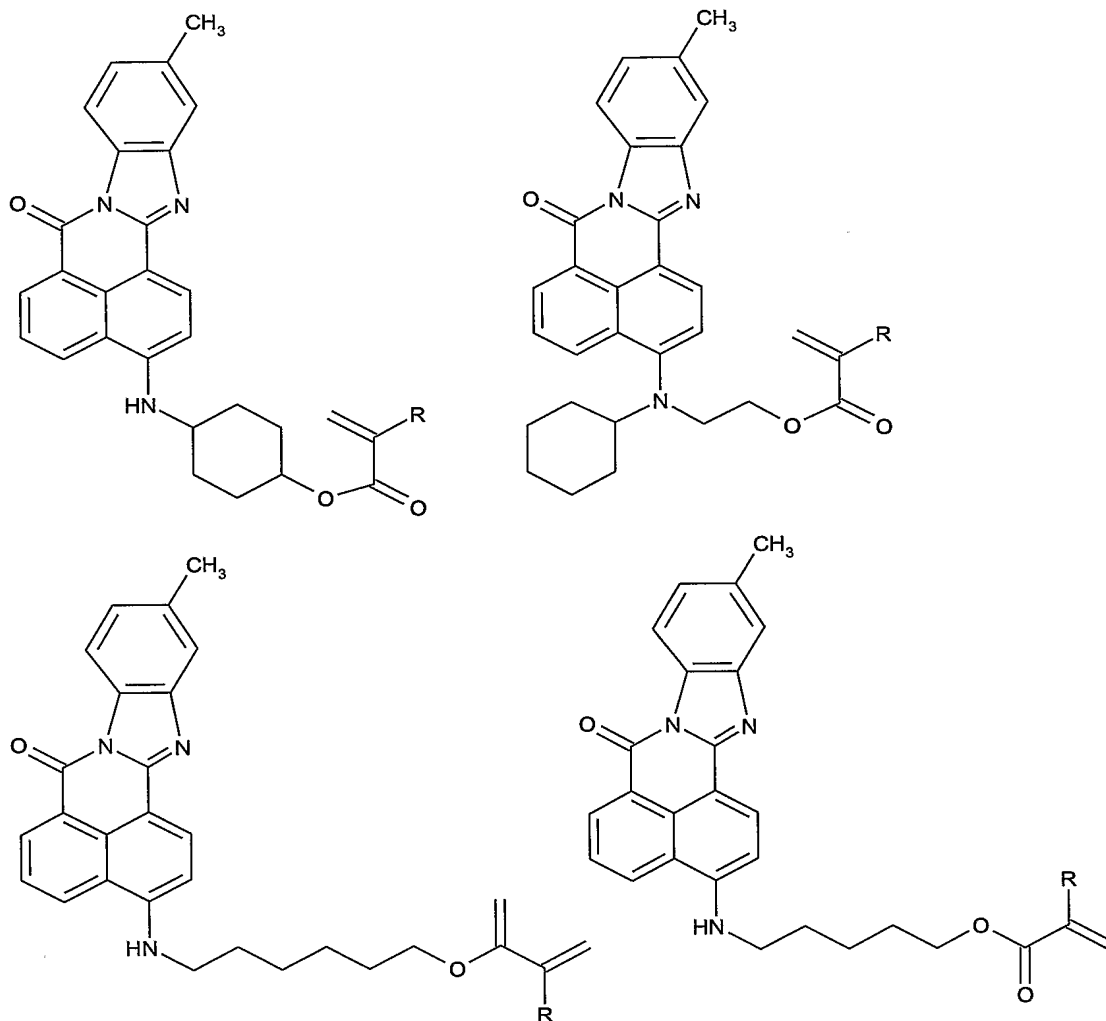


dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

Le groupement B est de préférence choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R1 est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

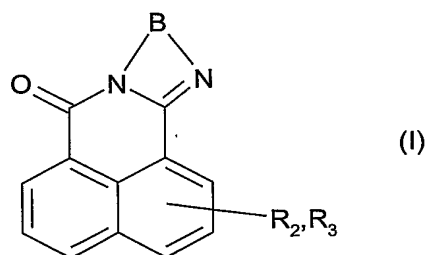
Parmi les composés monomériques particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les composés répondant à l'une des formules suivantes, dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle :





Un autre objet de la présente invention est un composé monomérique de formule (I) telle que définie ci-après:

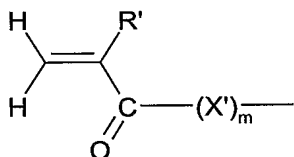
5



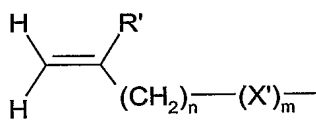
dans laquelle :

- 10 - R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

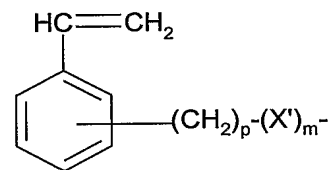
- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)

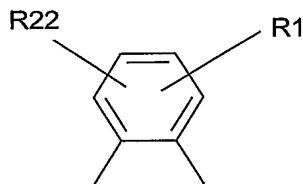


(IIIc)

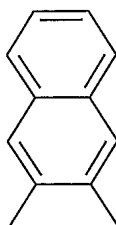
dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

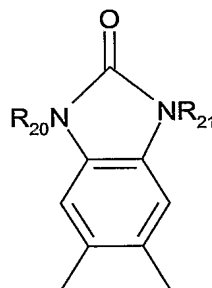
- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



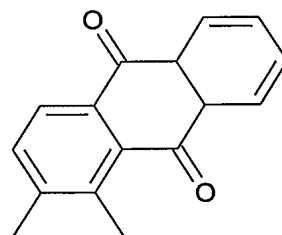
(IVa)



(IVb)



(IVc)



(IVd)

dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;

- R22 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;
- à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

- Un autre objet de l'invention est un polymère comprenant au moins un tel composé monomérique.
- Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé monomérique ou d'un tel polymère le comprenant, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

- Les nouveaux monomères, et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés optiques et sont susceptibles d'être préparés plus aisément que ceux de l'art antérieur.

- Notamment en vue d'une exploitation industrielle, on recherche des composés, monomères et polymères, dont la réactivité est élevée ce qui permet un temps de réaction (polymérisation) court.

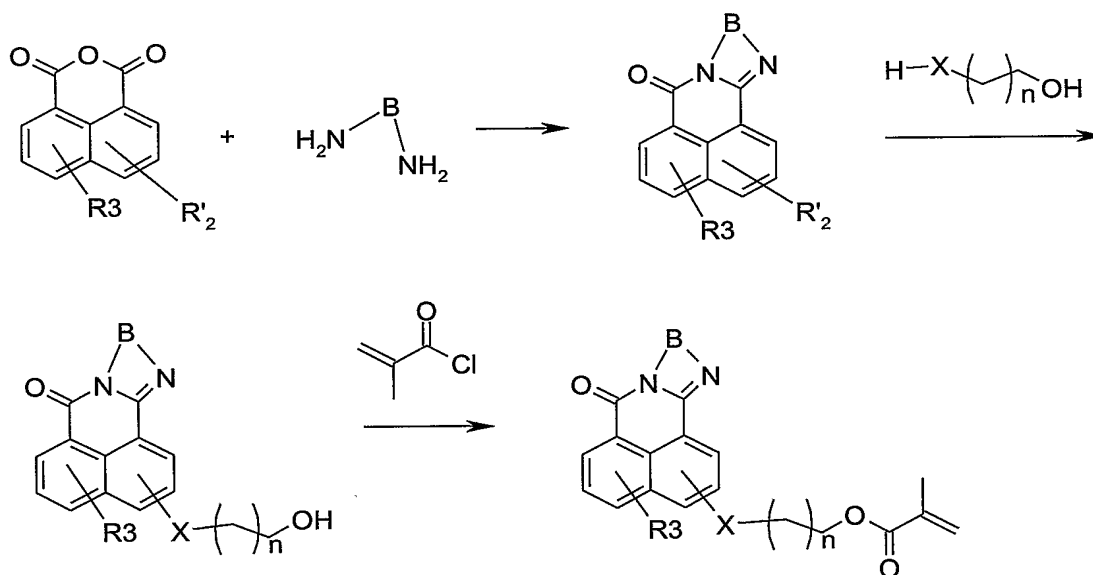
- On recherche également des monomères et polymères présentant de bonnes propriétés optiques, avec une palette de couleur étendue, et susceptibles d'être employés en cosmétique.

- On a constaté qu'avec les composés selon la présente invention, la polymérisation est plus aisée, notamment de par la présence d'un groupement espaceur (G).

- En outre, les polymères et composés monomériques selon l'invention trouvent une utilisation toute particulière pour conférer à une composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

- Certains de ces composés peuvent notamment être préparés selon l'état de la technique, par exemple selon l'enseignement du document EP728745, en particulier les composés pour lesquels X est N.

D'une façon schématique, le procédé général de synthèse, pour les composés pour lesquels X est O ou S, peut être représenté comme suit:



On peut ainsi faire réagir l'anhydride naphthalique adéquat avec une diamine primaire adéquate.

- 5 De préférence, la diamine est présente en léger excès par rapport à l'anhydride naphthalique, notamment à raison de 1 à 1,5 équivalent, de préférence 1,1 équivalent, pour 1 équivalent d'anhydride.

La réaction peut être effectuée dans un solvant choisi parmi les solvants dans lequel l'anhydride est soluble, et notamment le toluène, le xylène, l'acide acétique ou le NMP; la réaction est de préférence effectuée à reflux du solvant, par exemple à une température de 50-250°C, de préférence 80-160°C.

Puis on peut faire réagir l'isoquinolinone formé avec un diol, un aminoalcool ou un thioalcool.

- 15 Par exemple, lorsque R'₂ est un halogène (chlore ou brome de préférence), il est possible d'effectuer une substitution nucléophile aromatique, en employant par exemple un diol ou un thioalcool, tels que le 1,3-propane-diol, le 1,5-propane-diol ou le 2-mercaptoéthanol, éventuellement sous forme d'alcoolate de métal alcalin (sodium par exemple).
- 20 La réaction peut être effectuée en l'absence de solvant, ou en présence d'un solvant dipolaire aprotique tel que le dichlorométhane, le THF (tétrahydrofurane), notamment à une température de 20-150°C.

- 25 Les dérivés soufrés peuvent être oxydés dans des conditions douces de manière à conduire au sulfoxyde correspondant. En modifiant les conditions de l'oxydation, il est également possible de préparer le sulfone correspondant. On peut ensuite transformer ces sulfides, sulfoxydes et sulfones afin d'obtenir les méthacrylates ou acrylates recherchés.

Les dérivés alcooliques, quant à eux, peuvent être réagis avec un halogénure de (méth)acryloyle, notamment un chlorure, de manière à former le (méth)acrylate correspondant.

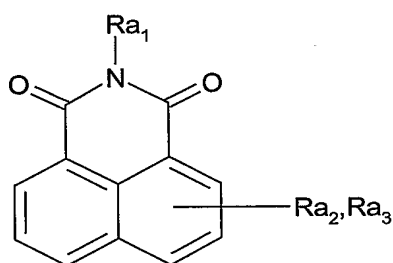
- 5 Cette réaction peut être effectuée en présence d'une base telle que la triéthanolamine, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane, notamment à une température de -30°C à 100°C, de préférence 0 à 80°C.

Ces composés monomériques peuvent être utilisés comme premier monomère pour préparer des copolymères les comprenant.

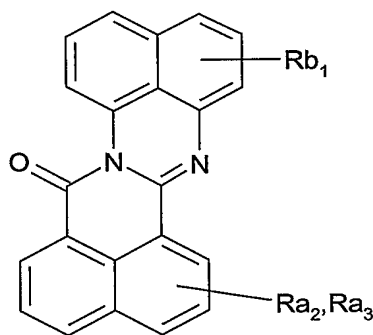
10

- En particulier, les composés monomériques à effet optique selon l'invention peuvent être employés pour préparer des homopolymères ou des copolymères ne comprenant que des composés monomériques à effet optique de formule (I), seul ou en mélange, ou bien de formule (I) en mélange avec d'autres, notamment en
- 15 mélange avec ceux de formule A et/ou B telles que définies ci-après, ces différents composés pouvant alors par exemple être présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère. Ceci peut permettre notamment de préparer des polymères présentant une
- 20 large palette d'effet optique (couleur notamment, azurant optique ou autre).

- Parmi les composés monomériques à effet optique susceptibles d'être copolymérisés avec les composés monomériques de formule (I), et éventuellement avec un ou plusieurs des comonomères additionnels tels que définis ci-après, on peut citer
- 25 les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

dans laquelle :

- 30 - Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

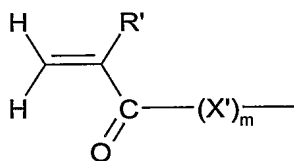
- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

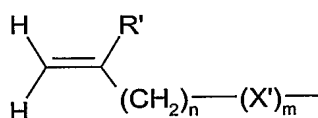
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

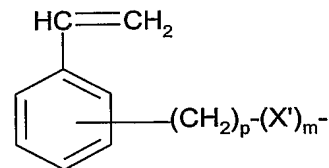
- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
 - X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être subs-

titués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

- 5 Les copolymères selon l'invention peuvent être statistiques, alternés ou greffés, ou séquencés, par exemple dibloc ou tribloc, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels. Les composés monomériques selon l'invention peuvent former tout ou partie d'un bloc, ou séquence, voire de plusieurs blocs ou séquences. On peut ainsi préparer des
- 10 copolymères séquencés du type A-B, ABA, BAB, ABC où A est une séquence comprenant le ou les composés monomériques selon l'invention, éventuellement en mélange avec des comonomères additionnels, B et C étant des séquences distinctes, comprenant des comonomères additionnels, seuls ou en mélange, et identiques ou différents des comonomères présents dans la séquence A.
- 15 Les copolymères comprenant les composés monomériques selon l'invention peuvent également être du type gradient.

Dans ces copolymères, les composés monomériques à effet optique peuvent être présents en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

20

- 25 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre, en plus du ou des composés monomériques à effet optique, au moins un comonomère additionnel qui est hydrophile, ou un mélange de tels comonomères.
- Ces comonomères hydrophiles peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- 30

- Dans la présente description, on désignera indifféremment par 'monomère hydrophile' les monomères dont les homopolymères sont solubles ou dispersibles dans l'eau, ou dont une forme ionique l'est.
- 35 Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.
- Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.
- 40 Un monomère sera dit 'hydrophobe' s'il n'est pas hydrophile.

De préférence, le ou les, comonomère additionnel hydrophile a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

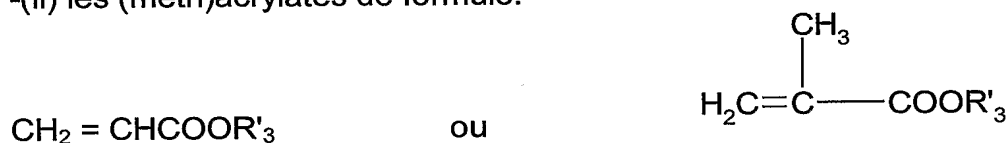
- 5 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères.
Ces comonomères additionnels hydrophobes peuvent être présents à raison de 1 à 99,99% en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- 10 De préférence, le comonomère hydrophobe a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 30°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

- 15 Dans la présente invention, la Tg (ou température de transition vitreuse) est mesurée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

- 20 D'une manière générale, comme comonomère additionnel susceptible d'être copolymérisé avec au moins un composé monomérique de formule (I), on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

- 25 -(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:

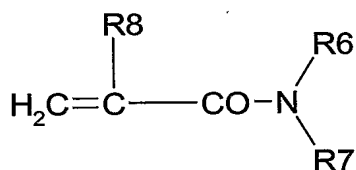


dans lesquelles R'₃ représente :

- 30 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques
- 35 ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
notamment R'₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et
- 40 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- 5 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle
- 10 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle
- 15 pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,
- R'₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

20 -(iii) les (méth)acrylamides de formule :



25 dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement
- 30 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un
- 35 groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- 40 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - 5 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 10 C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un
- 15 groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide,
- 20 l'undécylacrylamide, et le N(2-hydroxypropyl)méthacrylamide).
- (iv) les composés vinyliques de formules :
- CH₂=CH-R₉, CH₂=CH-CH₂-R₉ ou CH₂=C(CH₃)-CH₂-R₉
- dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₄ où R₁₄
- 25 représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₅ où R₁₅ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel
 - 30 se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
 - 35 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - 40 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène. Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.
- Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinyl méthyl éther, le vinyl éthyl éther et le vinyl isobutyl éther.
- (v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;
- (vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- (viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.
- Les sels peuvent être formés par neutralisation des groupes anioniques à l'aide d'une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH ou Zn(OH)₂; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la dimé-

thylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

On peut bien évidemment utiliser plusieurs des comonomères additionnels ci-dessus mentionnés.

Le ou les comonomères additionnels peuvent être présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

On choisit plus particulièrement les comonomères additionnels parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle.

On peut également citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment par polymérisation radicalaire; polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; par polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); par polymérisation par transfert de groupe.

D'une manière classique, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation, qui peut être un amorceur radicalaire, et notamment qui peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le ter-butyl peroxy-2-éthylhexanoate; ou bien parmi les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthyl-

valéronitrile. La réaction peut également être initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation de type UV, par des neutrons ou par plasma.

5 Les composés monomériques à effet optique, ainsi que de préférence les homo- ou co-polymères les comprenant, présentent de préférence une longueur d'onde d'absorption comprise entre 200 et 550 nm, notamment entre 220 et 520 nm, voire entre 240 et 500 nm.

Ils présentent de préférence une longueur d'onde d'émission comprise entre 350 et 750 nm, notamment entre 390 et 700 nm, voire entre 420 et 670 nm.

10

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) des copolymères selon l'invention est de préférence comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

15 On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique et UV.

20 Les polymères selon l'invention, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être présents, seuls ou en mélange, dans les compositions selon l'invention en une quantité de 0,01 à 60% en poids, de préférence 0,1 à 50% en poids, notamment 1 à 25% en poids, voire 3 à 15% en poids, et encore mieux 5 à 12% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Ils peuvent être présents dans la composition sous forme solubilisée, par exemple dans l'eau, dans une huile ou dans un solvant organique, ou bien sous forme de dispersion aqueuse ou organique.

Avantageusement, les polymères selon l'invention sont solubles ou dispersibles dans au moins une des phases de la composition qui les comprend.

30

Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques selon l'invention comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement, dermatologiquement ou pharmaceutiquement, acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques telles que la peau
35 du visage ou du corps, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

40 La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 99% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10% à 80% en poids.

- 5 La composition peut également être anhydre.

La composition peut également comprendre une phase grasse qui peut comprendre des corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou des corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâ-
10 teux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale
15 telles que le perhydrosqualène; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba,
20 de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle,
25 l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26
30 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température
35 ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényl-triméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

40 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, physiologiquement acceptables.

Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence de 0,5 à 85%, de préférence encore de 10 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 50 %.

On peut notamment citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le mono-méthyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle; les éthers liquides à 25°C tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther; les alcanes liquides à 25°C tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane; les composés cycliques aromatiques liquides à 25°C tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à 25°C tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 25°C pouvant aller jusqu'à 120°C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent un point de fusion supérieur à 30°C et mieux supérieur à 45°C. Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à

50% en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30% en poids.

5 La composition selon l'invention peut en outre comprendre, dans une phase particulière, des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

La composition peut également comprendre d'autres matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles bien connus de l'homme du métier.

10 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

20 Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,01 à 25% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 3 à 10% en poids. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux ou organiques,. On peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outre-mers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les pigments D&C et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium.

30 Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,01 à 20% en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 3 à 10% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

35 Parmi les colorants, liposolubles ou hydrosolubles, qui peuvent être présents dans la composition, seul ou en mélange, à raison de 0,001 à 15% en poids, de préférence 0,01 à 5% en poids et notamment de 0,1 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, on peut citer le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, le bleu de méthylène, le carmin de cochenille, les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques, le sulfate de cuivre ou de fer, le brun Soudan, le rouge Soudan et le rocou, ainsi que le jus de betterave et le carotène.

40

- La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01% à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,02% à 30% en poids. Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.
- La composition peut comprendre en outre un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques. Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges, en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.
- La composition selon l'invention peut également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une

solution huileuse éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre.

- 5 Cette composition peut avoir l'aspect d'une lotion, d'une crème, d'une pommade, d'une pâte souple, d'un onguent, d'un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.

- 10 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

- 15 La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit capillaire pour le soin, le traitement, la mise en forme, le maquillage ou la coloration des cheveux.

- 20 Elle peut ainsi se présenter sous la forme d'une composition de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

- 25 Elle peut également se présenter sous forme d'une composition de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition anti-rides, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

- 30 Elle peut encore se présenter sous forme d'un produit capillaire, notamment pour la coloration, le maintien de la coiffure, la mise en forme des cheveux, le soin, le traitement ou le nettoyage des cheveux, telle que des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

- 40 L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Méthode de mesure de la longueur d'ondes (émission et absorption)

La mesure des longueurs d'ondes est réalisée à l'aide d'un fluorimètre Varian Cary Eclipse.

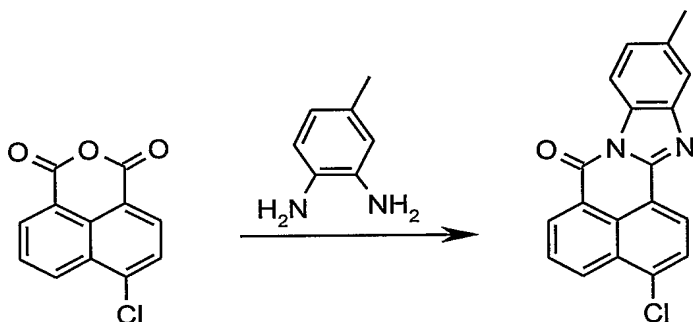
- 5 Sauf indication contraire, cette mesure est effectuée de la manière suivante : On dispose 20 mg de produit dans un cylindre de 50 ml. Afin de solubiliser le produit, on complète ledit cylindre jusqu'à 50 ml, à l'aide d'un solvant approprié, par exemple le dichlorométhane (DCM), le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution résultante est mélangée et on en prélève 250 microlitres que l'on dispose
10 dans un cylindre de 50 ml, puis que l'on complète à nouveau avec le solvant jusqu'à 50 ml.

On mélange le tout et l'on prélève un échantillon de la solution que l'on dispose dans une cuve fermée, en quartz et d'épaisseur 10 mm, qui est alors placée dans la chambre de mesure.

15

Exemple 1

1/ première étape



20

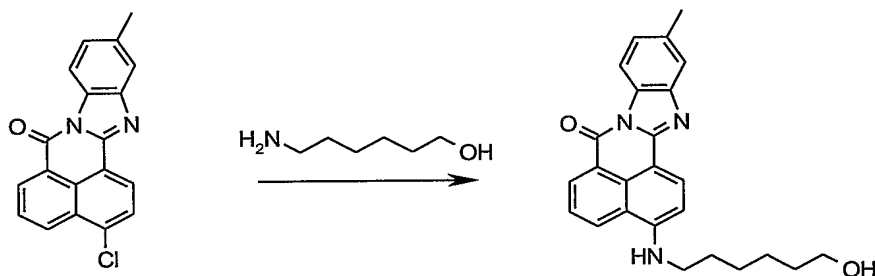
- Dans un tricol de 1 litre, sous atmosphère inerte (azote), on dispose 179,9 g (0,77 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 1 litre de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. Le mélange est chauffé à 100°C et il devient limpide orange. Sous agitation, on introduit goutte-à-goutte 100 g (0,78 mol) de 3,4-diaminotoluène préalablement mis en solution dans 300 ml de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. On rince l'ampoule avec 200 ml de ce solvant. On chauffe la solution réactionnelle à 150°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel résultant est alors
25 laissé à refroidir à température ambiante. Le précipité est filtré sur fritté, puis lavé à l'éthanol. On le récupère et sèche sous vide. On obtient 211,3 g de cristaux orange (rendement 72,6%).
30

Caractérisation

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 8.74 – 8.72 (1H), 8.61-8.42 (3H), 7.83 - 7.56 (3H), 7.24 - 7.22 (1H), 2.54 - 2.51 (3H).

35

2/ deuxième étape

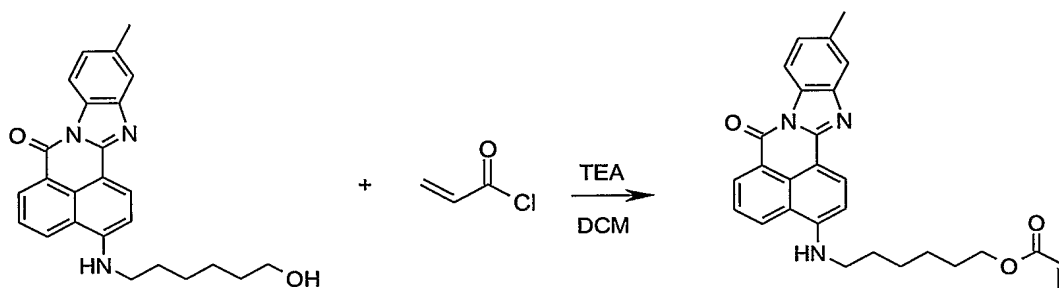


On dispose 13,6 g (42,7 mmol) de *p*-tolyl-4-chloroisoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon, et l'on ajoute 100,0 g (0,85 mol) de 6-aminohexane-1-ol. On mélange et l'on chauffe à 180°C afin d'obtenir un mélange homogène; on laisse réagir pendant 16 heures puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante et un précipité rouge se forme. On filtre ledit précipité et on le lave à l'éthanol. On obtient 17,0 g de produit recherché.

Caractérisation

^1H -NMR (DMSO, 400MHz) δ : 8.82–8.20 (4H), 7.96-7.49 (3H), 7.28-7.15 (1H), 6.82-6.80 (1H), 4.37 (1H), 3.41-3.39 (2H), 2.49-2.45 (5H), 1.72-1.69 (2H), 1.48-1.36 (6H).

3/ Troisième étape



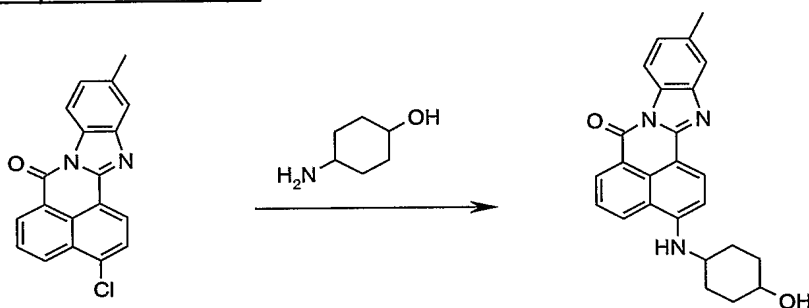
On dispose 5,0 g (12,5 mmol) de *p*-tolyl-4-(hexan-6-ol)-isoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 150 ml de dichlorométhane sec et l'on mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 7,0 ml (50 mmol) de triéthanolamine puis 4,1 ml (50 mmol) de chlorure d'acryloyle, sous agitation à 0°C. On laisse la température augmenter jusqu'à 25°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM et lorsque l'on constate que tout a réagi, on ajoute 50 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors lavée avec de l'eau salée + bicarbonate de sodium (brine), puis encore de l'eau, et séchée sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 4,1g (rendement 73,5%) d'une poudre rouge.

Caractérisation

¹H-NMR (DMSO, 500MHz) δ : 8.70 – 8.68 (1H), 8.63 – 8.60 (1H), 8.44 – 8.42 (1H), 8.33 – 8.29 (1H), 7.90 – 7.88 (1H), 7.73 – 7.61 (2H), 7.27 – 7.23 (1H), 6.82 – 6.81 (1H), 6.32 – 6.29 (1H), 6.18 – 6.12 (1H), 5.92 – 5.89 (1H), 4.13 – 4.11 (2H), 3.41 – 3.37 (2H), 1.74 – 1.62 (4H), 1.47 – 1.40 (4H).

λ_{max} absorption : 377 nm

λ_{max} émission : 556 nm (rouge)

10 Exemple 21/ première étape

15 On dispose 8,0 g (25,1 mmol) de *p*-tolyl-4-chloro-isoquinolinone et 8,7g de trans-aminocyclohexanol (75,3 mmol, 3eq) dans un réacteur pour microonde. On ajoute 30 ml de NMP. Le réacteur est placé dans la cuve du micro onde avec une pale d'agitation en verre. On chauffe sous agitation jusqu'à 130°C en 5 minutes puis on maintient à 130°C pendant 4 heures. Le milieu solide devient petit à petit liquide et

20 passe d'une solution pâteuse vert jaune à une solution liquide rouge bordeaux. On réalise une CCM (CH₂Cl₂ : MeOH, 9 : 1) pour constater la fin de la réaction. On verse alors la solution réactionnelle dans 600 ml d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium; le produit précipite aussitôt; on le lave trois fois avec 600 ml d'eau, puis on le sèche sous vide et l'on obtient 9,07 g de poudre rouge bordeaux

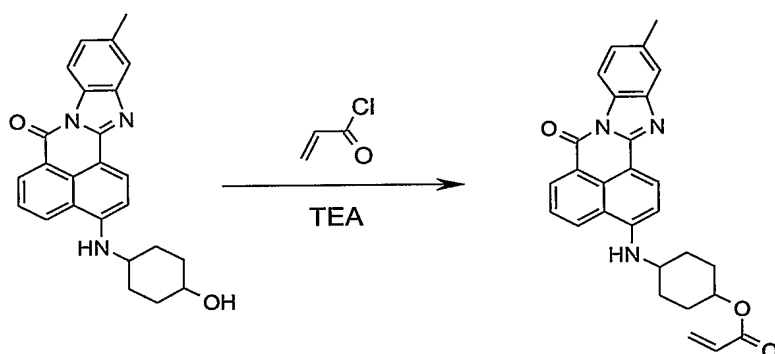
25 brillante (rendement 90,9%).

Caractérisation

¹H-NMR (DMSO, 400MHz) δ : 8.89 – 8.65 (2H), 8.50 – 8.42 (1H), 8.34 – 8.23 (1H), 7.76 – 7.18 (4H), 6.94 – 6.91 (1H), 4.65 (1H), 3.66 – 3.63 (1H), 3.52 – 3.47 (1H),

30 2.51 – 2.47 (3H), 2.09 – 2.02 (2 H), 1.94 -1.92 (2H), 1.55 – 1.37 (4H).

2/ deuxième étape



Dans un tricol de 1 litres, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 10,0 g (25 mmol) de *p*-tolyl-4-(cyclohexylamino-4-hydroxy)-isoquinolinone puis l'on ajoute 350 ml de dichlorométhane. On mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On introduit alors 3,31 g (33 mmol) de triéthanolamine. Sous agitation (500 tr/min) à 5°C, on introduit goutte-à-goutte 3,0 g (33 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 50 ml de dichlorométhane, puis on chauffe la solution réactionnelle à 40°C. La réaction est suivie en CCM jusqu'à disparition du produit de départ. Après 3 heures de réaction, on lave la phase organique à l'eau et au bicarbonate de sodium, et encore avec l'eau. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium, et on évapore les solvants. On obtient le produit brut qui est purifié sur silice. On récupère 5,1 g du produit recherché (rendement 45.2%).

Caractérisation

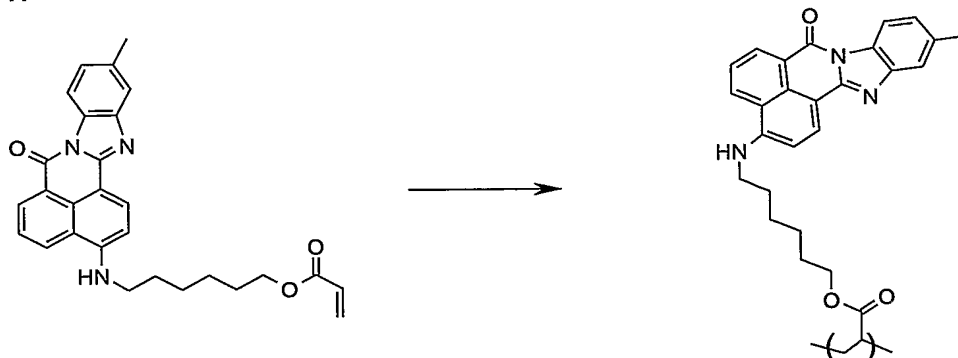
¹H-NMR (DMSO, 400MHz) δ: 8.89-8.65 (2H), 8.50-8.42 (1H), 8.34-8.23 (1H), 7.76-7.18 (4H), 6.94-6.91 (1H), 6.37-6.32 (1H), 6.23-6.16 (1H), 5.96-5.94 (1H), 4.79-4.76 (1H), 3.75-3.74 (1H), 2.49-2.45 (3H), 2.11-2.05 (4 H), 1.68-1.58 (4H).

λ_{\max} absorption : 472 nm

λ_{\max} émission : 587 nm

Exemple 3

On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 1.

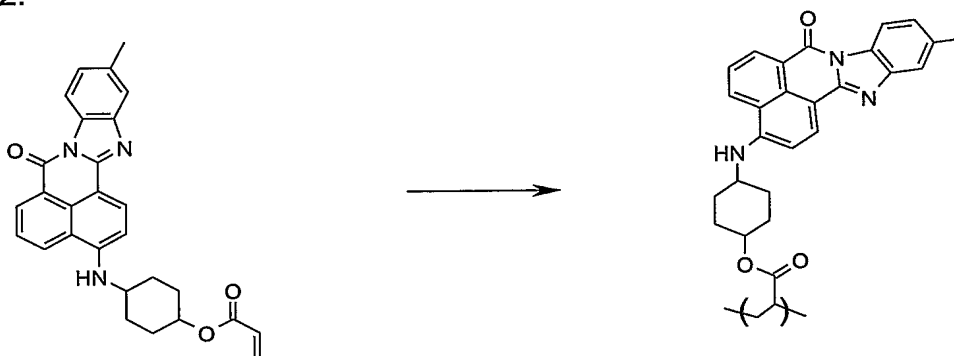


On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 1 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180 µl d'initiateur de polymérisation (Trigono-
 5 x 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 20 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

On obtient 0,56 g d'homopolymère (rendement : 56 %).
 10 λ_{max} absorption : 578 nm
 λ_{max} émission : 620 nm

Exemple 4

On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple
 15 2.



On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 2 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180 µl d'initiateur de polymérisation (Trigono-
 20 x 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 18 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

On obtient 0,54 g d'homopolymère (rendement : 54%).
 25 λ_{max} absorption : 472 nm
 λ_{max} émission : 587 nm

Exemple 5

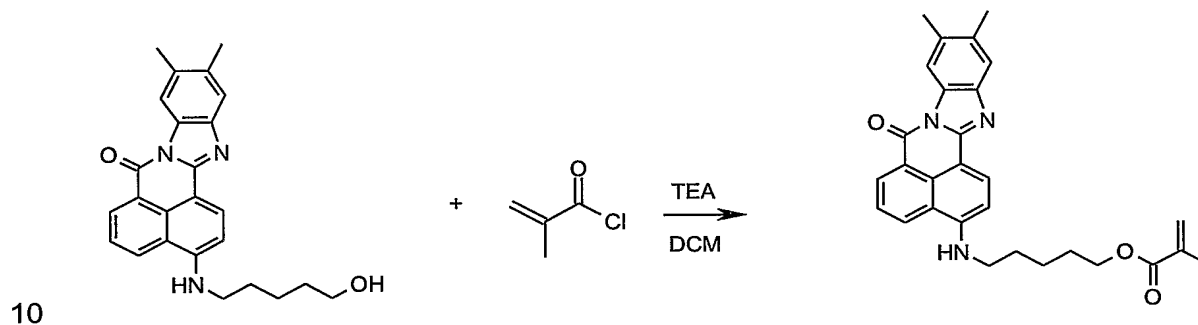
30 On prépare un copolymère statistique selon l'invention.

On dissout 4 g du monomère préparé à l'exemple 1 dans 20 g de DMSO puis on ajoute de l'acrylate d'isobornyle (33 g), du méthacrylate d'isobornyle (33 g), de l'acrylate d'isobutyle (30 g), de l'isododécane (80 g) et 1 g d'amorceur 2,5-bis(2-
 35 éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox[®]141 d'Akzo Nobel). On

chauffe jusqu'à 120°C et l'on maintient le mélange à cette température pendant 4 heures. On laisse ensuite le mélange refroidir à température ambiante, et, après remplacement du DMSO par de l'isododécane, on obtient une solution à 50% de matière sèche de polymère dans l'isododécane.

- 5 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 43600 et un indice de polydispersité I_p de 6,8.

Exemple 6



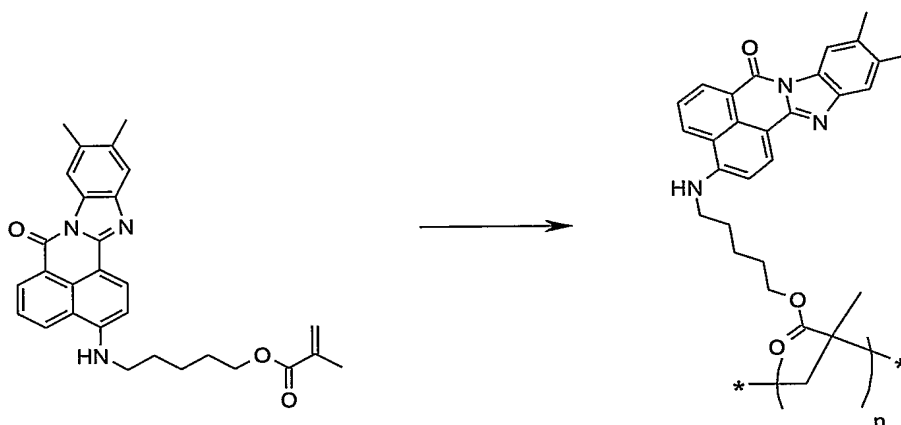
- On dispose 4,0 g (10,01 mmol) de diméthylbenzoisoquinolinoneaminopentanol dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 200 ml de dichlorométhane sec (DCM) et l'on mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 3 g (30 mmol) de triéthanolamine puis 1,9 g (18,0 mmol) de chlorure de méthacryloyle dilué dans 15 ml de DCM, sous agitation à 45°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM. Lorsque l'on constate que tout a réagi (environ 24 heures), on lave la solution réactionnelle avec de l'eau salée + bicarbonate de sodium (brine), puis encore de l'eau, et on la sèche sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 1,64 g (rendement 35%) d'une poudre de couleur rouge-orangée.
- 20

Caractérisation

- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.63 – 8.60 (1H), 8.40-8.25 (2H), 7.82 - 7.79 (1H), 7.58 - 7.47 (2H), 6.53 – 6.50 (1H), 6.11 (1H), 5.57-5.56 (1H), 5.23 - 5.20 (1H), 4.21- 4.17 (2H), 3.20 – 3.15 (2H), 2.44-2.37 (6H), 1.95 (3H), 1.76-1.66 (4H), 1.53 – 1.45 (2H).

Exemple 7

On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 6.



On dissout 0,5 g (1,07 mmol) de monomère préparé à l'exemple 6 dans 25 ml de THF anhydre, à 90°C, en présence de 0,05 g d'initiateur de polymérisation (Trigono-
 5 nox 141S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient pendant 30 heures. On précipite le polymère goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à -10°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (60°C) sous pression réduite. On obtient 0,13 g d'homopolymère, sous forme de poudre de couleur orange.

Exemple 8

10 On prépare un copolymère statistique selon l'invention.

On dissout 6 g du monomère préparé à l'exemple 1 dans 60 ml de THF, à 60°C, puis on ajoute 14 g d'acrylate d'éthyl 2-hexyle et 10 ml d'isododécane. On chauffe à 80°C, sous agitation pendant 30 minutes, puis on ajoute 0,4 g d'initiateur (Trigo-
 15 nox 21S) dilué dans 10 ml de THF et 5 ml d'isododécane. On chauffe jusqu'à 90°C et l'on maintient le mélange à cette température pendant 24 heures. On laisse ensuite le mélange refroidir à température ambiante, et, après remplacement du THF par de l'isododécane, on obtient une solution à 50% de matière sèche de polymère dans l'isododécane.

20

Exemple 9

On prépare un fond de teint anhydre comprenant (% en poids) :

	- cire de polyéthylène	12%
	- huiles siliconées volatiles	25%
25	- phényltriméthicone	20%
	- Microsphères de polyméthylméthacrylate	12%
	- Polymère de l'exemple 5	6% MA
	- Isododécane	qsp 100%
	(MA : matière active)	

30

Préparation : On fait fondre les cires puis, quand tout est limpide, on ajoute la phényl triméthicone sous agitation, et les huiles de silicones; on ajoute ensuite les microsphères, l'isododécane et le polymère. On homogénéise pendant 15 minutes

puis on coule la composition résultante que l'on laisse refroidir. On obtient un fond de teint anhydre.

Exemple 10

- 5 On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 27 g de méthacrylate de méthyle, 17 g d'acrylate de méthyle et 5 g d'acide acrylique. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 1 g de monomère de l'exemple 2 dans 20,0 g de toluène.

10 On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

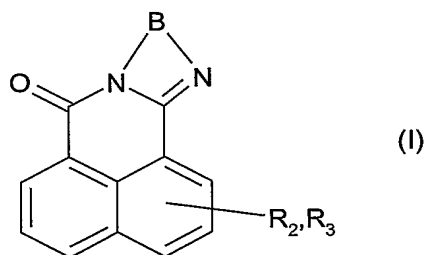
- 15 On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 54% de méthacrylate de méthyle, 34% acrylate de méthyle, 10% d'acide acrylique et 2% de monomère selon l'invention.

Exemple 11

- 20 On prépare un vernis à ongles comprenant :
- 5% en poids de polymère selon l'exemple 7
- qsp 100% solvants organiques.

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique de formule (I) :



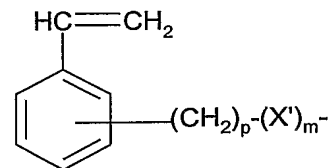
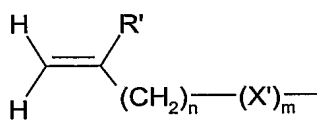
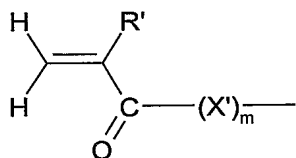
- 10 dans laquelle :

- R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

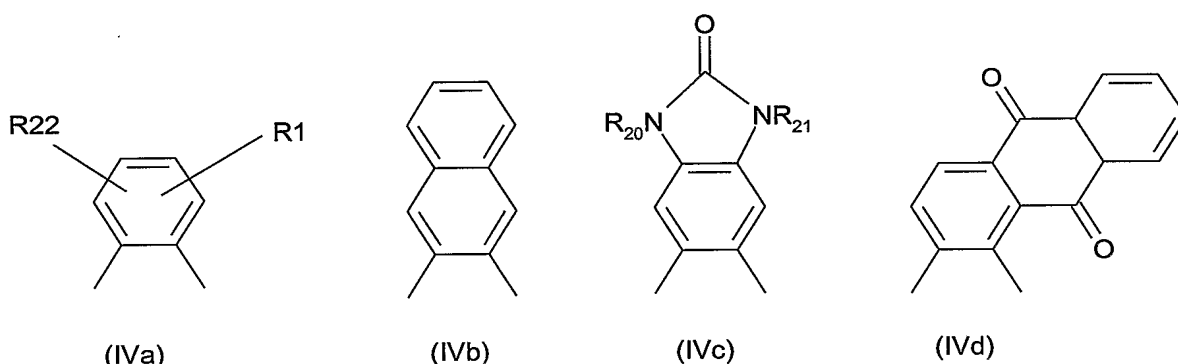
- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- 30 - P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



- dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.
- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.
- R22 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphtyle ou phényle.

2. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le radical R2 est un atome d'hydrogène et R3 un groupement de formule (II).

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, dans le groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un

cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.

5

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.

10

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.

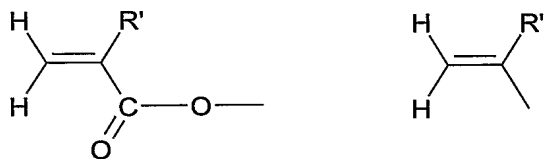
15

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.

20

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

25



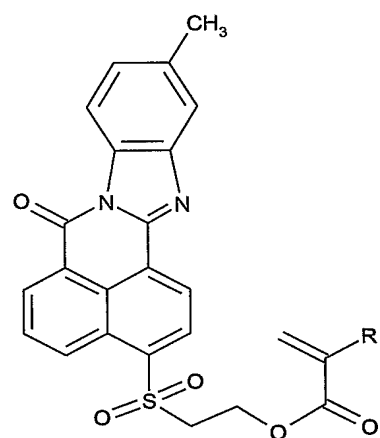
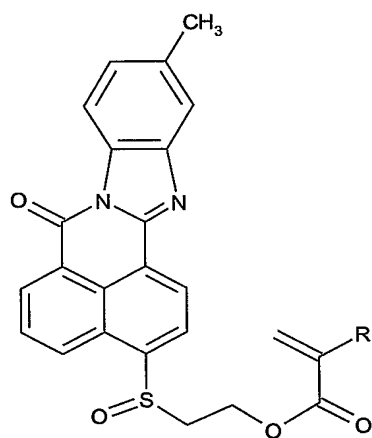
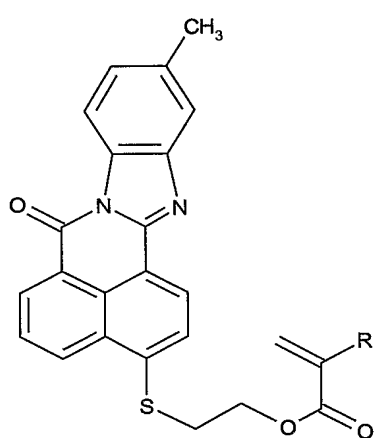
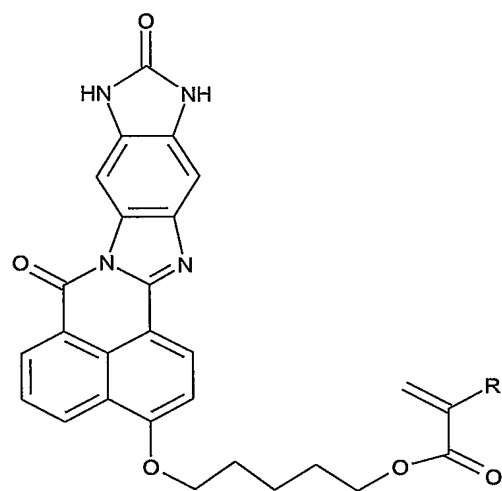
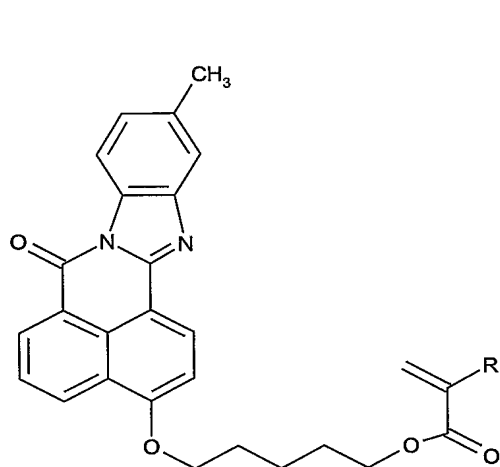
dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

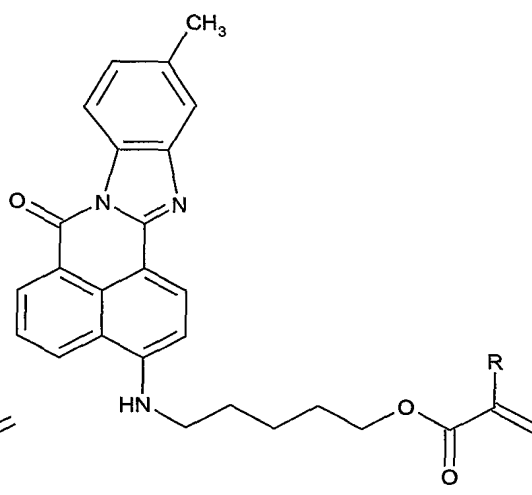
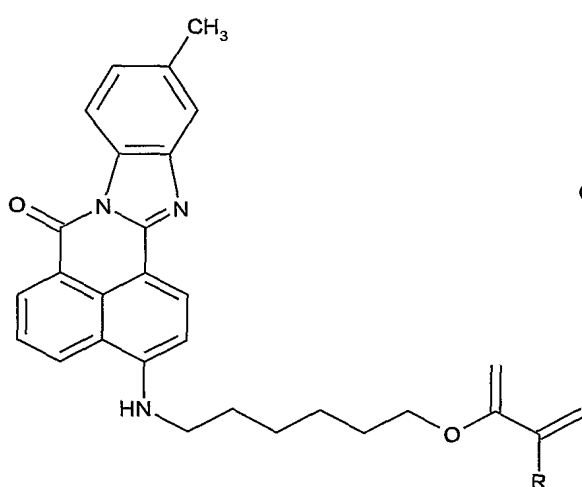
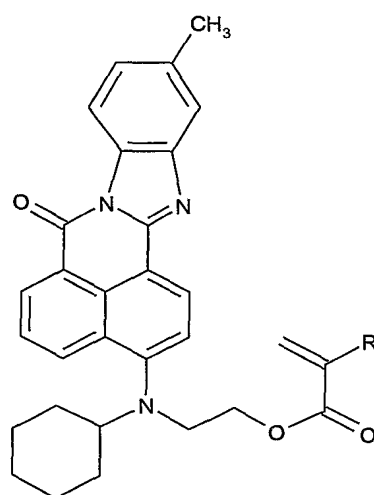
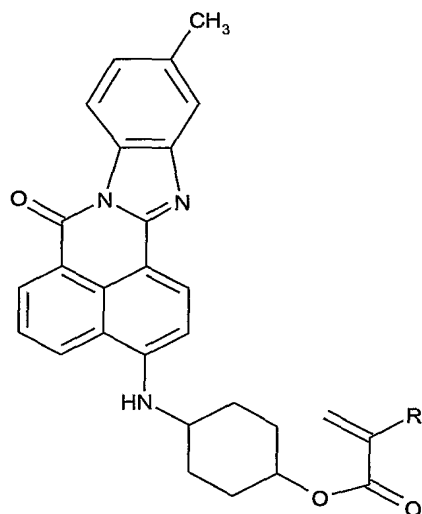
30

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le groupement B est choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R₁ est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R₁ peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

35

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé monomérique répond à l'une des formules suivantes dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle :





10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le polymère est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 1 à 9.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le polymère est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 9, et au moins un comonomère additionnel.

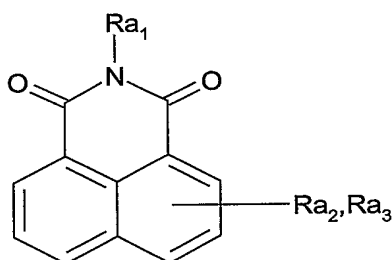
13. Composition selon l'une des revendications 11 à 12, dans laquelle le polymère est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

14. Composition selon l'une des revendications 11 à 12, dans laquelle le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au

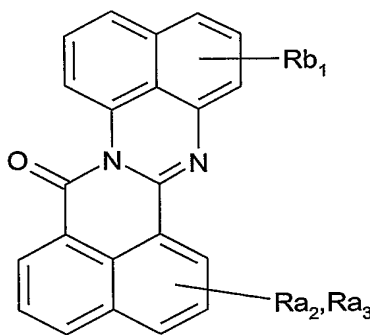
poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

5

15. Polymère selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel à effet optique choisi parmi les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

10

dans laquelle :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

15

- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

20

25

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

30

- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou

insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

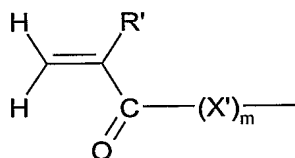
5

- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

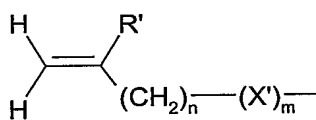
10

O, N, P, Si et S;

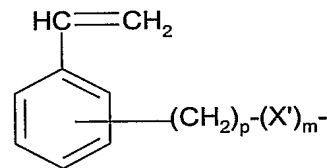
- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

15 dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

20

16. Composition selon l'une des revendications 12 à 15, dans laquelle le polymère comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

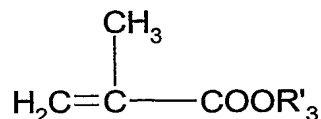
25

30 (i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

(ii) les (méth)acrylates de formule:



ou



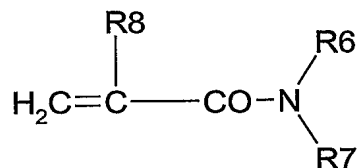
dans lesquelles R'₃ représente :

35

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis

- parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- 5 notamment R'₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle,
- 10 éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- 15 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle
- 20 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants
- 25 choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,
- R'₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

- 30 -(iii) les (méth)acrylamides de formule :



- 35 dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement
- 40 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les

- atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
notamment R_6 et/ou R_7 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un
- 5 groupe hydroxyalkyle en C_{1-4} tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
- 10 - un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- 15 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 20 C_1 - C_4 , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un
- 25 groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.
- (iv) les composés vinyliques de formules :
- $CH_2=CH-R_9$, $CH_2=CH-CH_2-R_9$ ou $CH_2=C(CH_3)-CH_2-R_9$
dans lesquelles R_9 est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH_2 , OR_{10} où R_{10}
- 30 représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide ($NHCOCH_3$); un groupe $OCOR_{11}$ où R_{11} représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel
- 35 se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
- 40 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} tel que isobornyle, cyclohexane,
- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle ; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- 5 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle
- 10 pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- 15 -(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;
- 20 -(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- 25 - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- 30 -(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.
- 35 17. Composition selon l'une des revendications 12 à 16, dans laquelle le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.
- 40 18. Composition selon l'une des revendications 12 à 17, dans laquelle les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de

- méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- 10 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.
- 15 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est présent, seul ou en mélange, en une quantité de 0,01 à 60% en poids, de préférence 0,1 à 50% en poids, notamment 1 à 25% en poids, voire 3 à 15% en poids, et encore mieux 5 à 12% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 20 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le milieu physiologiquement acceptable comprend un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant(s) organique(s) hydrophile(s) et/ou comprend une phase grasse.
- 25 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse comprend des cires, corps gras pâteux, gommes, solvants organiques lipophiles, huiles, et/ou de leurs mélanges.
- 30 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacrés et/ou des charges.
- 35 24. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles.
25. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène.
- 40 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcali-

nisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.

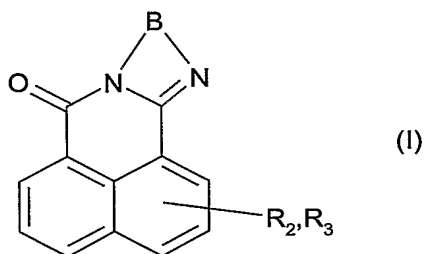
5 27. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une solution huileuse éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une
10 lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre; une lotion, une crème, une pommade, une pâte souple, un onguent, un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.

15 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit capillaire pour le soin, le traitement, la mise en forme, le maquillage ou la coloration des cheveux.

20 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un
25 mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux); d'une composition de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition
30 anti-rides, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel; d'un produit capillaire, notamment pour la coloration, le maintien de la coiffure, la mise en forme des cheveux, le soin, le traitement ou le nettoyage des cheveux, telle que des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage
35 telles que les laques ou spray.

30. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une
40 composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 1 à 29.

31. Composé monomérique de formule (I) :



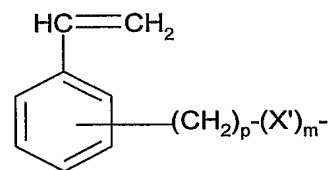
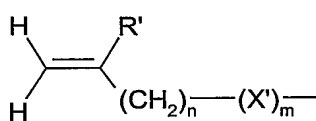
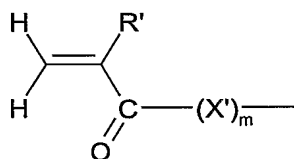
dans laquelle :

5 - R₂ et R₃, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₂ et/ou R₃ représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

10 - X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
15 O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
20 O, N, P, Si et S;

- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



25 (IIIa)

(IIIb)

(IIIc)

dans lesquelles :

30 - R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

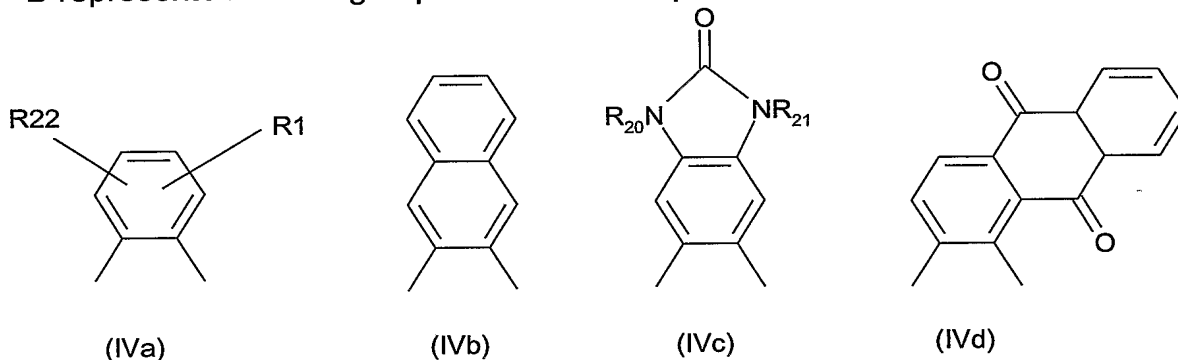
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être subs-

titués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

5

- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



dans lesquels :

10 - R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;

15 - R22 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

20 - R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;

à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

25 32. Composé monomérique selon la revendication 31, dans lequel R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).

30 33. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 32, dans lequel, dans ledit groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un
35 ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.

34. Composé monomérique selon la revendication 33, dans lequel le radical R est un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle.

5

35. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 34, dans laquelle X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.

10

36. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 35, dans lequel le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu

15

37. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 36, dans lequel G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone

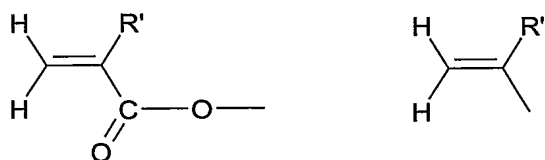
20

38. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 37, dans lequel G est choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, dodécylène, cyclododécylène.

25

39. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 38, dans lequel le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

30



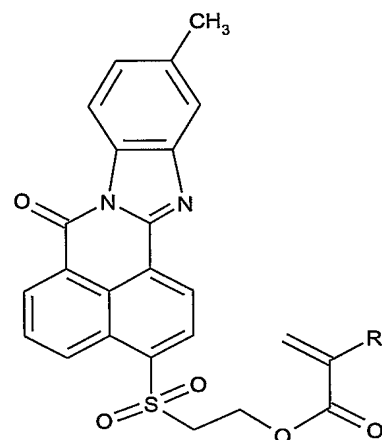
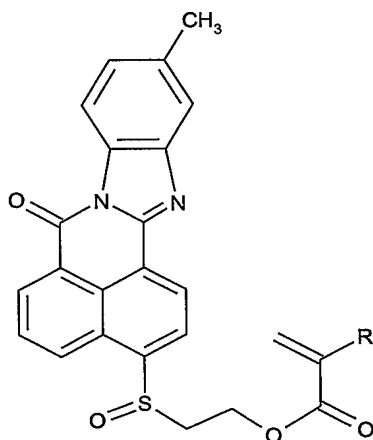
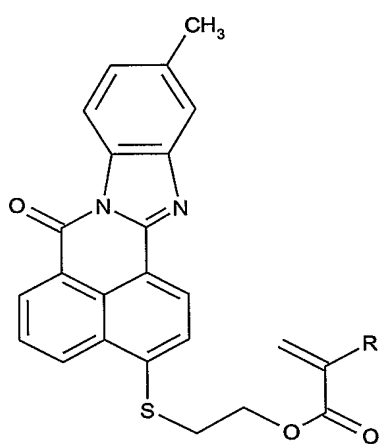
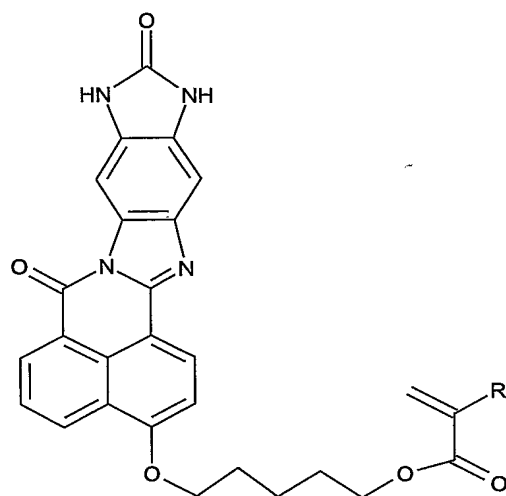
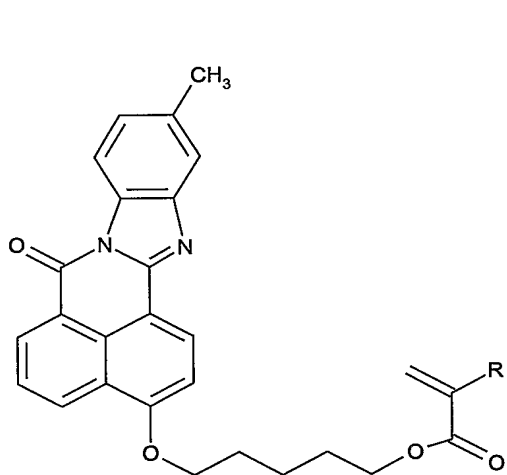
dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

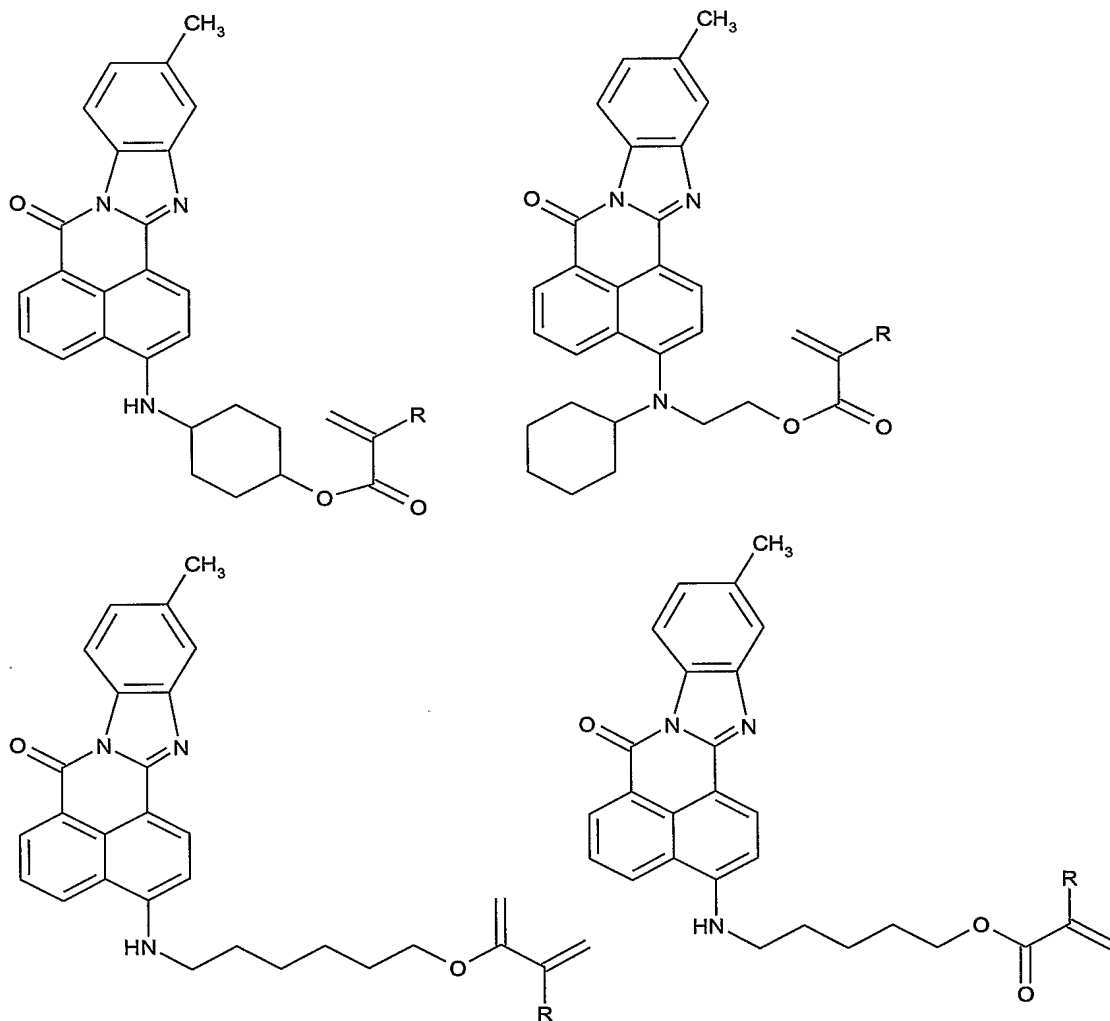
35

40. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 39, dans lequel le groupement B est choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R1 est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

40

41. Composé monomérique selon l'une des revendications 31 à 40, répondant à l'une des formules suivantes, dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle:





42. Polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 31 à 41.

5

43. Polymère selon la revendication 42, caractérisé en ce qu'il est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 31 à 41.

10

44. Polymère selon la revendication 42, caractérisé en ce qu'il est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 31 à 41.

15

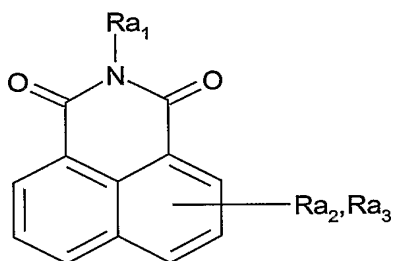
45. Polymère selon la revendication 44, caractérisé en ce que les composés monomériques sont présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère.

46. Polymère selon la revendication 42, caractérisé en ce qu'il est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 31 à 41, et au moins un comonomère additionnel.

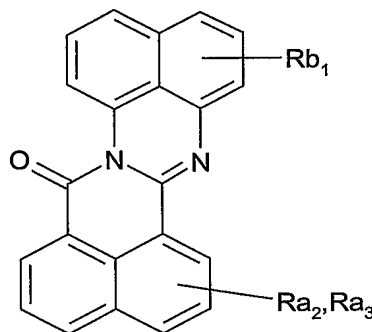
- 5 47. Polymère selon la revendication 42, caractérisé en ce qu'il est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

- 10 48. Polymère selon l'une des revendications 46 à 47, caractérisé en ce que le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

- 15 49. Polymère selon l'une des revendications 46 à 48, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel à effet optique choisi parmi les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

- 20 dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

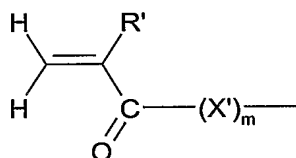
- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12

atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydro-

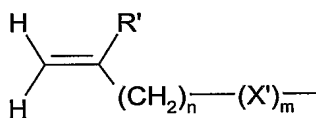
- 5 carboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou
- 10 insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- 15 - Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

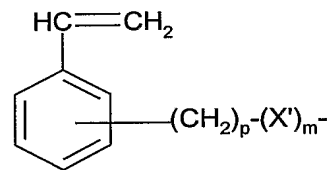
- 20 - Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- 25 - R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-
- 30 6 et aryloxy en C6-10; et
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

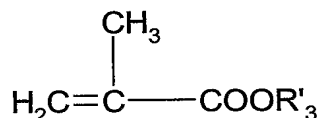
50. Polymère selon l'une des revendications 46 à 49, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophile, ou un mélange de tels comonomères, qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- 35

51. Polymère selon l'une des revendications 46 à 49, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

52. Polymère selon l'une des revendications 46 à 49, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

5 - (i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

15 - (ii) les (méth)acrylates de formule:



$\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}'_3$ ou
dans lesquelles R'_3 représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
- 20 notamment R'_3 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C_{1-4} tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- 25 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- 30 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis
- 40 parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C_{1-4} , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s)

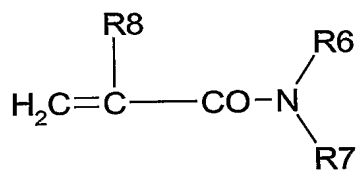
un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les

5 kyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,

- R'₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :

10

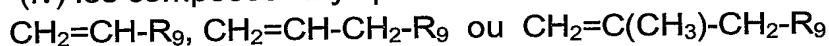


dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- 15 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- 20 notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et
- 25 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-
- 30 phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- 35 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes al-
- 40 kyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substi-

tuants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

5 -(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₄ où R₁₄ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₅ où R₁₅ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
- 20 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
- 25 hydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

35

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

40

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

- (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

-(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

53. Polymère selon l'une des revendications 46 à 52, caractérisé en ce que le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

54. Polymère selon l'une des revendications 46 à 53, caractérisé en ce que les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

55. Polymère selon l'une des revendications 46 à 54, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

56. Utilisation d'au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 31 à 41, ou d'au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 42 à 55, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/021 C08F220/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 728 745 A (BAYER AG) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application compound 11	31-56
X	EP 0 767 234 A (BAYER AG) 9 April 1997 (1997-04-09) example 3; compound 30	31-56
A	YAN XIAO-LI ET AL: "Fluorescence property of two naphthalimide derivatives and their polymers" CAPLUS, 2000, XP002203163	1-56
A	US 5 626 839 A (SCALES-MEDEIROS VIRGINIA) 6 May 1997 (1997-05-06) the whole document	1-56
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2005

Date of mailing of the international search report

24/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 645 428 B1 (MORRIS JOHN D ET AL) 11 November 2003 (2003-11-11) examples 4,5 -----	1-56

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000458

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0728745	A	28-08-1996	DE 19505941 A1	22-08-1996
			CA 2169713 A1	22-08-1996
			CN 1138036 A	18-12-1996
			EP 0728745 A1	28-08-1996
			JP 8259542 A	08-10-1996
EP 0767234	A	09-04-1997	DE 19536843 A1	03-04-1997
			CA 2186708 A1	03-04-1997
			CN 1151992 A	18-06-1997
			DE 59608486 D1	31-01-2002
			EP 0767234 A2	09-04-1997
			JP 9124733 A	13-05-1997
			TW 381114 B	01-02-2000
			US 5905128 A	18-05-1999
			US 5807945 A	15-09-1998
US 5626839	A	06-05-1997	NONE	
US 6645428	B1	11-11-2003	AU 5733501 A	07-11-2001
			CA 2404311 A1	01-11-2001
			EP 1282732 A1	12-02-2003
			JP 2003531283 T	21-10-2003
			TW 570969 B	11-01-2004
			WO 0181654 A1	01-11-2001
			US 2004135124 A1	15-07-2004
			US 2004135125 A1	15-07-2004
			ZA 200207690 A	25-09-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000458

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/021 C08F220/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 728 745 A (BAYER AG) 28 août 1996 (1996-08-28) cité dans la demande composé 11	31-56
X	EP 0 767 234 A (BAYER AG) 9 avril 1997 (1997-04-09) exemple 3; composé 30	31-56
A	YAN XIAO-LI ET AL: "Fluorescence property of two naphthalimide derivatives and their polymers" CAPLUS, 2000, XP002203163	1-56
A	US 5 626 839 A (SCALES-MEDEIROS VIRGINIA) 6 mai 1997 (1997-05-06) le document en entier	1-56
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wirth, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/000458

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 6 645 428 B1 (MORRIS JOHN D ET AL) 11 novembre 2003 (2003-11-11) exemples 4,5</p> <p>-----</p>	1-56

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000458

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0728745	A	28-08-1996	DE 19505941 A1	22-08-1996
			CA 2169713 A1	22-08-1996
			CN 1138036 A	18-12-1996
			EP 0728745 A1	28-08-1996
			JP 8259542 A	08-10-1996
EP 0767234	A	09-04-1997	DE 19536843 A1	03-04-1997
			CA 2186708 A1	03-04-1997
			CN 1151992 A	18-06-1997
			DE 59608486 D1	31-01-2002
			EP 0767234 A2	09-04-1997
			JP 9124733 A	13-05-1997
			TW 381114 B	01-02-2000
			US 5905128 A	18-05-1999
			US 5807945 A	15-09-1998
US 5626839	A	06-05-1997	AUCUN	
US 6645428	B1	11-11-2003	AU 5733501 A	07-11-2001
			CA 2404311 A1	01-11-2001
			EP 1282732 A1	12-02-2003
			JP 2003531283 T	21-10-2003
			TW 570969 B	11-01-2004
			WO 0181654 A1	01-11-2001
			US 2004135124 A1	15-07-2004
			US 2004135125 A1	15-07-2004
			ZA 200207690 A	25-09-2003